

PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR FOR COLOR FILTER, PHOTOSENSITIVE COLORING COMPOSITION AND COLOR FILTER

Patent number: JP2000249822
Publication date: 2000-09-14
Inventor: KATO TAKESHI; OGATA TOMONARI
Applicant: SHOWA DENKO KK
Classification:
- international: G02B5/20; C08F2/44; C08F2/50; G03F7/029
- european:
Application number: JP19990049742 19990226
Priority number(s): JP19990049742 19990226

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000249822

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerization initiator for high-sensitivity color filters by incorporating a sensitizer having a specific absorption wavelength region, a specific organic boron complex and a compound having a thiol group. **SOLUTION:** The photopolymerization initiator contains the sensitizer having the absorption wavelength region at 300 to 500 nm, the organic boron complex expressed by formula and the compound having the thiol group. In the formula, R1 to R4 respectively independently denote alkyl groups, aryl groups, etc. Z⁺ denotes ammonium cation, sulfonium cation, etc. The compound having the thiol group is preferably at least one kind selected from 2-mercaptobenzothiazole and pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate). The sensitizer preferably contains benzophenones and/or 2,2'-bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,2'-biimidazole.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-249822
(P2000-249822A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	C 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 2 H 0 4 8
	2/50		4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/029		C 0 3 F 7/029	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-49742

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 加藤 剛

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(72) 発明者 緒方 智成

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(74) 代理人 100094237

弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用光重合開始剤、感光性着色組成物およびカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】 高感度のカラーフィルタ用光重合開始剤、感光性着色組成物、諸耐性に優れたカラーフィルタおよびその製造方法の提供。

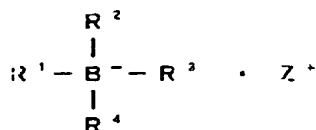
【解決手段】 300～500nmに吸収波長領域を持つ増感剤(A)、有機ホウ素錯体(B)、チオール基を有する化合物(C)からなるカラーフィルタ用光重合開始剤、および溶剤またはアルカリに可溶性の透明高分子重合体(D)、エチレン性不飽和結合を有する化合物(E)、顔料(F)、上記開始剤を含むカラーフィルタ用感光性着色組成物、および透明基板上に該カラーフィルタ用感光性着色組成物を用いて画素を形成してなるカラーフィルタおよびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 300～500nmに吸収波長領域を持つ増感剤(A)と、一般式(1)で表される有機ホウ素錯体(B)およびチオール基を有する化合物(C)とを含有することを特徴とするカラーフィルタ用光重合開始剤。

一般式(1)；

【化1】



(式中、R¹、R²、R³ および R⁴ はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アララルキル基、アルケニル基、複素環基または脂環基を表し、Z⁺ はアンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、オキソスルホニウムカチオン、ビリジニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、オキシニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンを表す。)

【請求項2】 チオール基を有する化合物(C)が、2-メルカプトベンゾチアゾール、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の光重合開始剤。

【請求項3】 増感剤(A)が、ベンゾフェノン類および/または2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビミダゾールを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の光重合開始剤。

【請求項4】 溶剤またはアルカリ水溶液に可溶の透明高分子重合体(D)、エチレン性不飽和結合を有する化合物(E)、顔料(F)および請求項1～3のいずれかに記載の光重合開始剤を含有することを特徴とするカラーフィルタ用感光性着色組成物。

【請求項5】 透明基板上に、請求項4記載のカラーフィルタ用感光性着色組成物を用いて画素を形成してなることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項6】 透明基板上に、請求項4記載のカラーフィルタ用感光性着色組成物層を形成する工程および露光により露光部分の感光性着色組成物層を光硬化させる工程を含むことを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高感度なカラーフィルタ用光重合開始剤、紫外線で画像露光後に溶剤またはアルカリ水溶液にて現像可能な高品質のカラーフィルタ用感光性着色組成物、固体撮像素子、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルタおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年液晶表示装置等は薄型化、大型化が進んでおり、用いられるカラーフィルタにも無欠陥薄型化が求められ、さらに耐熱性、耐光性等の諸耐性に加え、高透過率、高コントラストが要求されている。また、同時にカラーフィルタの低コスト化が強く求められており、製造工程における歩留まり向上や工程短縮が必要となっている。カラーフィルタはガラス等の透明な基板の表面に2種以上の異なる色相の微細な帯(ストライプ)を平行または交差して配置したもの、あるいは微細な画素を縦横一定の配列に配置したものからなっている。画素サイズは数10～数100ミクロンという微細な形状であり、しかも色相毎に所定の順序で整然と配列されている必要がある。このため、カラーフィルタの製造法については、従来から種々の方法が提案されているが、精度や製造コスト等の多くの点から、顔料分散法と呼ばれる、感光性組成物中に顔料を分散した着色組成物を用いる方法が、カラーフィルタの製造法として広く行われている。

【0003】この顔料分散法は、顔料と母材からなる樹脂と架橋剤とを含有してなる感光性着色組成物を基板上に塗布し、フォトリソグラフィーを利用して所定のパターン形状に各色の着色層を形成するものである。即ち、一つのフィルタ色の上記感光性着色組成物をガラス等の透明基板上に塗布し、パターン露光を行い、未露光部分を溶剤またはアルカリ水溶液で現像除去して1色めのパターン形成を行う。次いで同様の操作を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタを製造することができる。なお、該感光性組成物はカラーフィルタとしての物性および材料の豊富さから、ネガ型の感光性組成物が主流であり、また、現像は環境問題から溶剤はほとんど用いられなくなり、アルカリ水溶液での現像が主流となっている。露光に関しては通常紫外線による露光が行われている。この製造過程においては、感光性樹脂組成物の所定位置のみに紫外線等を露光し、その露光部分のみにラジカル重合反応を起こさせるという化学反応を利用している。

【0004】ネガ型の感光性組成物においては、主にラジカル重合反応を利用するため、空気中の酸素により反応が阻害されることも感度低下の原因となっている。これに関しては、感光性組成物を塗布後、その上にポリビニルアルコール等の酸素遮断膜を設けた後に画像露光する対策等がとられていたが、先に述べた工程短縮の観点から、最近では酸素遮断膜を設ける等の処理を施す必要がない高感度なカラーフィルタ用光重合開始剤が求められている。

【0005】たとえば特開平6-201913号公報にはトリアジン化合物単独またはトリアジン化合物とイミダゾール化合物とを併用する光重合開始剤が記載されており、特開平10-253813号公報には多官能チオ

ール化合物と、ビイミダゾール化合物、チタノセン化合物、トリアジン化合物およびオキサジアゾール化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物とを組み合わせた光重合開始剤が記載されている。しかしこれらの光重合開始剤を用いても、赤、緑、青用光重合性組成物ではある程度の感度は有していても、黒用光重合性組成物、特に高濃度に黒顔料を含む組成物においては、露光時に黒顔料の遮光性による感度低下が顕著であり、露光時間が長くなったり、硬化が不十分なことがあるという欠点があった。

【0006】

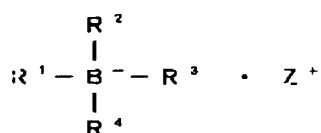
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記問題を解決した高感度のカラーフィルタ用光重合開始剤、該開始剤を含む感光性着色組成物、諸耐性に優れたカラーフィルタおよびその製造方法の提供にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは300～500nmに吸収波長領域を持つ増感剤(A)と、有機ホウ素錯体(B)およびチオール基を有する化合物(C)とを含有することを特徴とする光重合開始剤がカラーフィルタ用途に好適であり、それを用いることで上記課題が解決することを見だし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

1) 300～500nmに吸収波長領域を持つ増感剤(A)と、一般式(1)で表される有機ホウ素錯体(B)およびチオール基を有する化合物(C)とを含有することを特徴とするカラーフィルタ用光重合開始剤、一般式(1)；

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、複素環基または脂環基を表し、 Z^+ はアンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、オキソスルホニウムカチオン、ビリジニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、オキシニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンを表す。)

2) チオール基を有する化合物(C)が、2-メルカプトベンゾチアゾール、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記1)に記載の光重合開始剤。

3) 増感剤(A)が、ベンゾフェノン類および/または2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-тетраフェニル-1,2'-ビイミダゾールを含むことを特徴とする上記1)2)に記載の光重合開始剤、

4) 溶剤またはアルカリ水溶液に可溶の透明高分子重合体(D)、エチレン性不飽和結合を有する化合物

(E)、顔料(F)および上記1)～3)に記載の光重合開始剤を含有することを特徴とするカラーフィルタ用感光性着色組成物、

5) 透明基板上に、上記4)に記載のカラーフィルタ用感光性着色組成物を用いて画素を形成してなることを特徴とするカラーフィルタ、

6) 透明基板上に、上記4)に記載のカラーフィルタ用感光性着色組成物層を形成する工程および露光により露光部分の感光性着色組成物層を光硬化させる工程を含むことを特徴とするカラーフィルタの製造方法、である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明を更に詳細に説明する。上記一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のアルキル基は置換基を有していてもよく、具体的には炭素数1～12の置換あるいは無置換の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、ドデシル基、シアノメチル基、4-クロロブチル基、2-ジエチルアミノエチル基、2-メトキシエチル基などを挙げるができる。

【0009】一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のアリール基は置換基を有していてもよく、具体的には置換あるいは無置換のアリール基で、たとえばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、4-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、4-ニトロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基などを挙げるができる。

【0010】一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のアラルキル基は置換基を有していてもよく、具体的には置換あるいは無置換のアラルキル基で、たとえばベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、4-メトキシベンジル基などを挙げるができる。

【0011】一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のアルケニル基は置換基を有していてもよく、具体的には置換あるいは無置換のアルケニル基で、たとえばビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オクテニル基などを挙げるができる。

【0012】一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の複素環基は置換基を有していてもよく、具体的には置換あるいは無置換の複素環基で、たとえばビリジル基、4-メチルビリジル基、キノリル基、インドリル基などを挙げるができる。

【0013】一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の脂環基は置換基を有していてもよく、具体的には置換あるいは無置換の脂環基で、たとえばシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基などを挙げることができる。

【0014】上記一般式(1)中の Z^+ において、アンモニウムカチオンとは具体的には、たとえばテトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラ n -プロピルアンモニウムカチオン、テトラ n -ブチルアンモニウムカチオン、 n -ブチルトリフェニルアンモニウムカチオン、テトラフェニルアンモニウムカチオン、ベンジルトリフェニルアンモニウムカチオン等が挙げられる。一般式(1)中の Z^+ において、スルホニウムカチオンとは具体的には、たとえばトリフェニルスルホニウムカチオン、トリ(4-トリル)スルホニウムカチオン、4-tert-ブチルフェニルスルホニウムカチオン等が挙げられる。一般式(1)中の Z^+ において、オキソスルホニウムカチオンとは具体的には、たとえばトリフェニルオキソスルホニウムカチオン、トリ(4-トリル)オキソスルホニウムカチオン、4-tert-ブチルフェニルジフェニルオキソスルホニウムカチオン等が挙げられる。一般式(1)中の Z^+ において、オキソニウムカチオンとは具体的には、たとえばトリフェニルオキソニウムカチオン、トリ(4-トリル)オキソニウムカチオン、4-tert-ブチルフェニルジフェニルオキソニウムカチオン等が挙げられる。一般式(1)中の Z^+ において、ビリジニウムカチオンとは具体的には、たとえば N -メチルビリジニウムカチオン、 N - n -ブチルビリジニウムカチオン等が挙げられる。一般式(1)中の Z^+ において、ホスホニウムカチオンとは具体的には、たとえばテトラメチルホスホニウムカチオン、テトラ n -ブチルホスホニウムカチオン、テトラ n -オクチルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、ベンジルトリフェニルホスホニウムカチオン等が挙げられる。一般式(1)中の Z^+ において、ヨードニウムカチオンとは具体的には、たとえばジフェニルヨードニウムカチオン、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムカチオン、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオン等が挙げられる。

【0015】一般式(1)で挙げられる有機ホウ素錯体の例としては、たとえばテトラメチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルボレイト、テトラエチルアンモニウムイソブチルトリフェニルボレイト、テトラ n -ブチルアンモニウム n -ブチルトリ(4-tert-ブチルフェニル)ボレイト、テトラ n -ブチルアンモニウムメチルトリ(4-メチルナフチル)ボレイト、トリフェニルスルホニウム n -ブチルトリフェニルボレイト、トリフェニルオキソスルホニウム n -ブチルトリフ

ェニルボレイト、トリフェニルオキソニウム n -ブチルトリフェニルボレイト、 N -メチルビリジニウム n -ブチルトリフェニルボレイト、テトラフェニルホスホニウム n -ブチルトリフェニルボレイト、ジフェニルヨードニウム n -ブチルトリフェニルボレイト等が挙げられる。

【0016】一般式(1)で表される有機ホウ素錯体は通常300nm以上の吸収が殆ど無いため、単独で用いても通常の紫外線ランプの光源には感度を有しないが、増感剤と組み合わせることにより、非常に高い感度を得ることができる。本発明において、有機ホウ素錯体(B)はエチレン性不飽和結合を有する化合物に対して、一般に1~60重量%、好ましくは5~30重量%となるように配合する。有機ホウ素錯体が少なすぎると重合反応が十分に進行しないことがあり、多すぎると組成物の安定性が低下したり、経済的にも不利になるため好ましくない。

【0017】本発明に用いられる300~500nmに吸収波長をもつ増感剤(A)としては、この波長領域に吸収を有する光重合開始剤、増感剤、色素等を用いることができる。これらの化合物としては、カチオン色素類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾイン類、チオキサントン類、イミダゾール類、ビスイミダゾール類、クマリン類、ケトクマリン類、トリフェニルビリリウム類、トリアジン類、安息香酸類等の化合物が例示される。またアシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、 α -アシロキシムエステル、ベンジル、カンファーキノ、エチルアンスラキノ等の化合物も用いることができる。これらの化合物はそれぞれ単独もしくは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0018】たとえば、Basic Yellow 1、11、13、21、28、36、Basic Orange 21、22等のカチオン色素、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4、4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4、4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2、4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、 N -メチルイミダゾール、2、2'-ビス(2-クロロフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニル-1、2'-ビイミダゾール(以下HABIと略す)、2、2'-ビス(2-クロロフェニル)-4、4'、5、5'-テトラ(エトキシフェニル)-1、2'-ビイミダゾール、2、2'-ビス(2-クロロフェニル)-4、4'、5、5'-テトラ(4-プロモフェニル)-1、2'-ビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4-ジクロロフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニル-1、2'-ビイミダゾール、2、2'-ビス(2-クロロフェニル)-4、4'、5、5'-テトラ(3-メトキシフェニル)-1、2'-ビイミダゾール、2、2'-ビス(2-メチルフェニル)-4、

4'、5、5'-テトラフェニル-1、2'-ビミダゾール、クマリン、7-ジエチルアミノクマリン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等を単独もしくは2種以上を組み合わせ用いることができるが、開始剤及び組成物の安定性、重合開始能等を勘案すると、ベンゾフェノン化合物、安息香酸類、ビミダゾール化合物が好ましく、特に好ましくは上記HABIである。本発明において、300~500nmに吸収波長をもつ増感剤

(A)はエチレン性不飽和結合を有する化合物に対して、一般には1~60重量%、好ましくは2~30重量%となるように配合する。少なすぎると増感効果が得られないことがあり、多すぎると増感剤の光吸収により光透過効率が悪化し、重合開始効率が低下することがあるので、いずれも好ましくない。

【0019】本発明に用いられるチオール基を有する化合物(C)とは、分子内にチオール基を有する化合物であり、たとえば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メトキシベンゾチアゾール、5-メチル-1、3、4-チアジアゾール-2-チオール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1、2、4-トリアゾール、2-メルカプト-1-メチルイミダゾール、2-メルカプトチアゾリン、オクタンチオール、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1、4-ジメチルメルカプトベンゼン、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリスヒドロキシエチルトリチオプロピオネートなどが挙げられるが、特に2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートが、重合開始能力の面から好ましい。これらのチオール基を有する化合物は単独もしくは2種以上組み合わせ用いることができる。本発明において、チオール基を有する化合物(C)は、エチレン性不飽和結合を有する化合物に対して、一般に1~60重量%、好ましくは5~30重量%となるように配合する。少なすぎると重合開始効率がよく進まないことがあり、多すぎても重合開始機能の向上が見込めない上、硬化物の物性に悪影響を及ぼすことがあるのでいずれも好ましくない。本発明において、300~500nmの範囲に吸収波長領域をもつ増感剤(A)と、一般式(1)で表される有機ホウ素錯体(B)およびチオール基を有する化合物(C)とを組み合わせることで、重合

性能が向上する。

【0020】本発明に用いられる、溶剤またはアルカリ水溶液に可溶性の透明高分子重合体(D)とは、透明性の高い、即ち膜厚1ミクロンで可視光領域の400~700nmの全波長領域において好ましくは透過率が80%以上、更に好ましくは95%以上の高分子重合体でかつ、現像液(溶剤もしくはアルカリ水溶液)に可溶なものである。このような高分子重合体としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、感光性樹脂等があり、単独または2種以上の混合物として用いられる。しかしながら、カラーフィルタの製造における後工程において、高温での処理や種々の溶剤あるいは薬品による処理が行われるため、透明高分子重合体(D)としては耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性に優れたものであることが好ましい。

【0021】本発明に用いられるエチレン性不飽和結合を有する化合物(E)としては、一般にモノマーやオリゴマーと呼ばれる、ラジカル重合(または架橋)反応が可能な化合物が用いられ、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の各種(メタ)アクリル酸エステル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メラミンアクリレート、エポキシアクリレートプレポリマー等が挙げられる。しかし、露光感度および効果後の諸耐性から多官能(メタ)アクリル系モノマーを用いるのが好ましい。なお、本発明における「(メタ)アクリ」とは、「メタクリ」、「アクリ」のいずれをも意味する。

【0022】カラーフィルタの色相としては、加色混合系のレッド、グリーン、ブルーと減色混合系のシアン、マゼンダ、イエロー、およびブラックマトリックス部に用いるブラックが主に用いられている。色剤としては染料および顔料があるが、前述したように耐熱性、耐光性等の面から、顔料を用いる。また、適性なスペクトルを得るために2種以上の顔料を組み合わせ用いることが行われており、例えばブルーはシアン顔料とバイオレット顔料、グリーンはグリーン顔料とイエロー顔料、レッドはレッド顔料とイエローまたはオレンジ顔料を組み合わせ適正なスペクトルを得ている。

【0023】本発明に用いられる顔料(F)としては、下記のものが挙げられる。いずれもカラーインデックスナンバーにて示す。C. I. Pigment Yellow 12、13、14、17、20、24、55、83、86、93、109、110、117、125、137、139、147、148、153、154、166、168、C. I. Pigment Orange 3

6、43、51、55、59、61、C. I. Pigment Red 9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C. I. Pigment Violet 19、23、29、30、37、40、50、C. I. Pigment Blue 15、15:1、15:4、15:6、22、60、64、C. I. Pigment Green 7、36、C. I. Pigment Brown 23、25、26、C. I. Pigment Black 7、およびチタンブラック等が例示できる。

【0024】本発明の感光性着色組成物には、顔料を充分に分散させること、および透明基板上に1〜3ミクロンの膜厚で塗布する必要があることから、塗布適性を付与するために、通常は溶剤を用いて粘度調製を行う。溶剤としては、たとえばメタノール、エタノール、トルエン、シクロヘキサン、イソホロン、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン、エチルベンゼン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等が挙げられ、単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0025】感光性着色組成物の製造は、3本ロールミル、2本ロールミル、サンドミル、アトライター、ボールミル、ニーダー、ペイントシェーカー等の各種分散手段を用いて行うことができる。分散時に重合反応等によりゲル化が起こるのを防ぐ目的で、重合禁止剤を添加してもよく、また、モノマーや光開始剤は顔料分散後に配合してもよい。また、顔料の分散を良好にするために適宜分散助剤を添加できる。分散助剤は顔料の分散をたすけ、かつ分散後の再凝集を防止する効果があるため、透明性に優れたカラーフィルタが得られる。

【0026】本発明のカラーフィルタは、一般にガラス等の透明基板上に本発明の感光性着色組成物を塗布し、露光により光硬化させて製造される。一般的には、第一工程；透明基板上に感光性着色樹脂層を形成させる工程、

第二工程；前記感光樹脂層に、所定のパターンを有するパターンマスクを介しパターン露光を行う工程、

第三工程；前記パターン露光後に感光性樹脂層に現像を行い、所定のパターンに従い前記透明基板上に残留した感光性樹脂層を画素層とする工程、

第四工程；現像工程後、画素層を形成した透明基板にベイク（ポストベイク）を行う工程、

とからなる工程で製造されるが、本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明の感光性着色組成物を使用する限り、上記方法に限定されるものではない。

【0027】以下に本発明における好ましいカラーフィ

ルタの製造工程を詳細に説明する。第一工程では本発明の感光性着色組成物をガラス等の透明基板上にスプレーコートやスピナーコート、ロールコート、スクリーンコート等の塗布方法により塗布する。これらの塗布機に適正な流動性を得る目的で、本発明の感光性着色組成物には先に述べた溶剤のほかに、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ等の体質顔料や、レベリング剤あるいは消泡剤として少量のシリコン系あるいはフッ素系等の界面活性剤を添加してもよい。塗布された感光性着色組成物は、熱風オープンあるいはホットプレート等で一般に60〜80℃、10〜30分の条件で溶剤を乾燥（プリベイク）させてもよい。この時の温度が高すぎたり、乾燥時間が長すぎると、一部重合あるいは架橋が起こり、未露光部の現像液に対する溶解性が低下し、いわゆる焼きつきと称される現像不良を引き起こすことがあるので好ましくない。第二工程では、第一工程で得られた感光性樹脂層に、通常カラーフィルタパターンを有するフォトマスクを介して紫外線露光を行う。光源としては一般に超高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられるが、フォトマスクを透過する紫外線は通常300nm以上の光であるため、超高圧水銀灯の輝線スペクトルのi線（365nm）、h線（405nm）、g線（436nm）と呼ばれる波長の光が重合反応あるいは架橋反応に用いられる。従ってカラーフィルタ用の感光性着色組成物は上記3つの輝線スペクトルに対する感度が重要である。第三工程では、第二工程で得られた露光後の感光性樹脂層に弱アルカリ現像液を用い、未露光未硬化部分、すなわち画素領域以外の感光性樹脂層を除去する。第四工程では、第三工程で得られた画素層を形成した透明基板を160〜300℃で、約20〜30分のポストベイクを行い第一色目の画素層を得る。各色について第一〜第四工程を繰り返し、カラーフィルタを得る。

【0028】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%は重量%をそれぞれ示す。また、調製した感光性着色組成物を便宜上レジストと呼ぶ。なお、本実施例では現在カラー液晶ディスプレイ用カラーフィルタの製造法として広く行われている、顔料分散法のアルカリ現像型黒レジストについて記す。実施例に先立ち、アルカリ水溶液に可溶の樹脂の合成例を示す。

【0029】（樹脂溶液製造例1）1リットル容の4つ口フラスコに、シクロヘキサノン350部、スチレン26部、2-ヒドロキシエチルアクリレート23部、メタクリル酸35部、メタクリル酸メチル21部、メタクリル酸ブチル70部を仕込み、90℃に加熱し、あらかじめシクロヘキサノン290部、スチレン26部、2-ヒドロキシエチルアクリレート23部、メタクリル酸35部、メタクリル酸メチル21部、メタクリル酸ブチル70部とアゾビスイソブチロニトリル1.75部を混合溶

解したものを3時間で滴下し、90℃にて3時間さらに反応させた。さらに、アゾビスイソブチロニトリル0.75部をシクロヘキサノン10部に溶解させたものを添加し、さらに1時間反応を続け、樹脂溶液を合成した。この樹脂溶液の一部をサンプリングして180℃、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20%となるようにシクロヘキサノンを添加し、樹脂溶液1を調製した。

【0030】(樹脂溶液製造例2) 1リットル容の4つ口フラスコに、シクロヘキサノン350部、スチレン26部、2-ヒドロキシエチルアクリレート44部、アクリル酸35部、メタクリル酸ブチル70部を仕込み90℃に加熱し、あらかじめシクロヘキサノン290部、スチレン26部、2-ヒドロキシエチルアクリレート44部、アクリル酸35部、メタクリル酸ブチル70部とアゾビスイソブチロニトリル1.75部を混合溶解したものを3時間で滴下し、90℃にて3時間さらに反応させた。さらに、アゾビスイソブチロニトリル0.75部をシクロヘキサノン10部に溶解させたものを添加し、さらに1時間反応を続け、樹脂溶液を合成した。次いで、フラスコ内温を80℃として、イソシアネートエチルメタクリレート24部、オクチル酸スズ0.11部をシクロヘキサノン20部で溶解したものを約10分で滴下し、滴下後20分反応させて樹脂溶液を合成した。次に樹脂

溶液1と同様にして、シクロヘキサノンを添加して、不揮発分20%の樹脂溶液2を調製した。

【0031】(実施例1~5)

黒色レジストの作成

樹脂溶液1: 55部

Special Black (Degussa社製): 5.7部

分散剤: 0.29部

シクロヘキサノン: 7.8部

を混合し、ペイントシェーカーにて24時間分散して黒色分散体を作成した。次いで、

黒色分散体: 54.15部

NKエステルATMPT (新中村化学社製): 4.85部

増感剤: 0.7~1.8部

有機ホウ素錯体: 0.9部

チオール化合物: 0.9部

シクロヘキサノン: 39.0部

を容器中で十分に混合し、1.0ミクロンのフィルタにてろ過し、不揮発成分約20%の黒色レジストを作成した。増感剤、有機ホウ素錯体、チオール化合物の組み合わせ及び増感剤中の成分比率を表1に示す。

【0032】

【表1】

実施例	増感剤 (0.7~1.8部)	有機ホウ素錯体 (0.9部)	チオール化合物 (0.9部)
1	ベーシックイエロー21 (0.3部) エチルミヒラーケトン (0.4部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム ブチルトリフェニル ボレイト	2-メルカプト ベンゾチアゾール
2	ベーシックイエロー21 (0.3部) エチルミヒラーケトン (0.4部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム ブチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	2-メルカプト ベンゾチアゾール
3	ベーシックイエロー21 (0.3部) エチルミヒラーケトン (0.4部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム メチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	2-メルカプト ベンゾチアゾール
4	ベーシックイエロー21 (0.3部) エチルミヒラーケトン (0.4部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム メチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	ペンタエリスリトール テトラキスチオ プロピオネート
5	ベーシックイエロー21 (0.3部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム メチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	2-メルカプト ベンゾチアゾール
6	ベーシックイエロー21 (0.3部) エチルミヒラーケトン (0.4部)	テトラブチルアンモニウム メチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	2-メルカプト ベンゾチアゾール
7	ベーシックイエロー21 (0.3部) エチルミヒラーケトン (0.4部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム メチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	2-メルカプト チアソリン
8	ベーシックイエロー13 (0.3部) エチルミヒラーケトン (0.4部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム メチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	2-メルカプト ベンゾチアゾール
9	ベーシックイエロー21 (0.3部) エチルミヒラーケトン (0.3部) ベンゾフェノン (0.2部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム メチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	2-メルカプト ベンゾチアゾール
10	ベーシックイエロー21 (0.3部) 4-ジメチルアミノ安息香酸エチル (0.3部) HABI (1.0部)	テトラブチルアンモニウム メチルトリ (4-メチル- ナフチル) ボレイト	2-メルカプト ベンゾチアゾール

【0033】(比較例)

上記黒色分散体: 54.15部

NKエステルATMPT (新中村化学社製): 4.85部

2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン: 2部

シクロヘキサノン: 39.0部

を容器中で充分に混合し、1.0ミクロンのフィルタにてろ過し、不揮発成分約20%の比較黒色レジストを作成した。

【0034】得られたレジストの分光感度を測定するために、100mm×100mmのガラス基板上にスピンコーターで乾燥膜厚が1.4ミクロンになるようにレジ

ストを塗布し、70℃、20分熱風オーブンで乾燥し、照射分光器(日本分光社製JASCO CT-25CP型)にセットして露光を行った。光源としては、超高圧水銀ランプを用いた。露光後の基板を1%の炭酸ナトリウム水溶液に約60秒浸し現像した後、流水で洗浄し220℃で30分加熱して分光写真を得た。表2にi線(365nm)、h線(405nm)、およびg線(436nm)での現像残りの段数を示す。本実験での段数と露光量の関係は下記の通りである。即ち、段数が大きいほど感度が高いことを示す。

【0035】

【表2】

段数 (段)	1 3	1 2	1 1	1 0	9
露光量 (mj / cm ²)	1. 0 0	1. 7 8	3. 1 6	5. 6 2	1 0. 0

段数 (段)	8	7	6	5	4
露光量 (mj / cm ²)	1 7. 8	3 1. 6	5 6. 2	1 0 0	1 / 7

段数 (段)	3	2	1
露光量 (mj / cm ²)	3 1 6	5 6 2	1 0 0 0

【0036】結果を表3に示す。

【表3】

実施例	i 線	h 線	e 線
1	5	3	3
2	7	6	6
3	9	7	9
4	9	7	9
5	7	6	8
6	7	6	6
7	8	7	7
8	8	6	7
9	9	9	1 0
1 0	8	7	8
比較例	4	0	0

【0037】

【発明の効果】表3の結果から明らかなように、本発明により酸素遮断膜を形成しなくても高感度な感光性着色組成物が得られることから、カラーフィルター製造にお

ける工程短縮が可能で、生産性向上によるコストダウンが可能となると同時に、耐諸性に優れたカラーフィルタを供給できた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB13 AC01 AD01 BC13
CA03 CA28 CA30 CA32 CA39
CC12 EA05 FA03 FA17 FA29
2H048 BA45 BA48 BB02 BB42 BB46
4J011 QA02 QA03 QA06 QA08 QA09
QA19 QA23 QA34 QB16 QB19
RA15 SA21 SA78 SA83 SA87
TA03 UA01 VA01 WA01

BEST AVAILABLE COPY